

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-130254

(43)Date of publication of application : 18.06.1986

(51)Int.Cl.

C07C 53/50

C07C 59/135

C07C 69/02

C07C 69/708

C07C 69/712

(21)Application number : 59-253884

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 29.11.1984

(72)Inventor : AISAKA YONOSUKE  
NEGISHI YOSHIO  
KONO SEI

## (54) 2,2-DIFLUOROPROPIONIC ACID DERIVATIVE

### (57)Abstract:

NEW MATERIAL: A 2,2-difluoropropionic acid derivative shown by the formula I  
[X is C1, Br, I, R10, R2COO (R1 and R2 are 1W8C aliphatic group or halogenated aliphatic group, or aromatic group which may contain substituent group), or X'CH2CF2CF2O (X' is F, C1, Br, I, R10, or R2COO); Y is F, or OR3 (R3 is R1)].

EXAMPLE: BrCH2CF2CF2COF.

USE: Useful as a reaction solvent, catalyst, a raw material for monomers for polymerization, etc.

PREPARATION: For example, an alkali metal halide is reacted with 2,2,3,3-tetrafluorooxetane, to give a compound shown by the formula I where Y is F. A compound where Y is OR3 is synthesized by reacting the tetrafluorooxetane with an alcohol or phenol shown by the formula II in the presence of a feed source for X.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-37904

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 53/50

識別記号 庁内整理番号  
7457-4H

⑭ 公告 平成2年(1990)8月28日

発明の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体

⑯ 特 願 昭59-253884

⑰ 公 開 昭61-130254

⑱ 出 願 昭59(1984)11月29日

⑲ 昭61(1986)6月18日

⑳ 発 明 者 逢 坂 洋 之 助 大阪府茨木市白川1丁目16-5

㉑ 発 明 者 根 岸 良 夫 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21

㉒ 発 明 者 河 野 聖 大阪府大阪市東淀川区井高野1-1-45

㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉔ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

審 査 官 脇 村 善 一

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 式:



[式中、Xは、Cl-、Br-またはI-を表す。]

で示される2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体。

発明の詳細な説明

本発明は、新規2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体に関する。

本発明の新規2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体は、式:



[式中、Xは、Cl-、Br-またはI-を表す。]

で示される化合物である。

2, 2-ジフルオロプロピレン酸誘導体 (I) は、Xの供給源、たとえばアルカリ金属ハロゲン化物と2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタン (以下、単にテトラフルオロオキセタンという。) とを反応させることにより製造することができる。

Xの供給源であるアルカリ金属ハロゲン化物としては、たとえば、臭化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウムが挙げられる。

テトラフルオロオキセタンは既知化合物であ

り、たとえば無水フッ化水素中でテトラフルオロエチレンとパラホルムを反応させることにより合成することができる。

溶媒としては、グライム類などのアプロテイク溶媒、エーテル、ベンゼンなどが好ましく用いられる。

反応温度は、0℃～溶媒の還流温度、好ましくは反応熱により到達する温度以下が採用される。

本発明の2, 2-ジフルオロプロピレン酸誘導体 (I) は、 $\alpha$ -フルオロオクリル酸を簡単に誘導でき、 $\alpha$ -フルオロオクリル酸は光学繊維接着剤の原料として有用である。

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

実施例 1

30三口フラスコに、NaBr40g (0.39mol) およびジグライム100ml (モレキュラーシーブで脱水) を加えた。

フラスコ上部に冷却管を付け、氷冷下、マグネティクスターラーで攪拌しながら滴下ロートからテトラフルオロオキセタン (モレキュラーシーブで脱水) 30ml (0.32mol) を、約30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに約2間30分、室温で反応を続けた。反応終了は、G.Cでオキセタンの消失により確認した (SE-30、50→200℃、10

BEST AVAILABLE COPY

℃/min昇温)。

反応液を常圧で蒸留し  $\text{BrCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$  42 g (0.22mol) を得た。沸点  $73^\circ\text{C}$ 、収率 67%。分析データは下記の通りである。

IR:  $300\text{cm}^{-1}$  (C—H伸縮)、 $1890\text{cm}^{-1}$  (C=O伸縮)、 $1430\text{cm}^{-1}$ 、 $1330\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\text{cm}^{-1}$ 、 $1140\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1040\text{cm}^{-1}$

MS:  $m/e = 192$  (M+2, 8.9%)、 $190$  (M, 9.6%)、 $125$  (21%)、 $123$  (21%)、 $83$  (44%)、 $64$  (100%)、 $47$  (54%)

#### 実施例 2

ヨウ化ナトリウム 825 g (5.5mol) とテトラグライム 1.5 l を攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシタン 650 (5mol) を滴下した。滴下終了後、2時間程攪拌を続けた。反応液を減圧蒸留して、 $38^\circ\text{C}/30\text{mmHg}$  で 2, 2-ジフルオロ-3-ヨードプロピオニルフルオリド 1128 g (収率 94%) を得た。

MS:  $m/e = 238$  (M<sup>+</sup>, 100%)、 $191$  (33%)、 $127$  (30%)、 $64$  (50%)

#### 実施例 3

ヨウ化カリウム 83 g (0.5mol) とテトラグライム 10 ml を攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシタン 90 ml (1mol) を滴下した。滴下終了後、終夜攪拌を続け、引き続いて数日静置した。上澄みをデカンションで取って、減圧蒸留し、 $\sim 35^\circ\text{C}/95\text{mmHg}$  で  $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{COF}$  60 ml (107 g) を、 $91 \sim 96^\circ\text{C}/19\text{mmHg}$  で  $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$  20 ml (32 g) を得た。

MS:  $m/e = 368$  (M<sup>+</sup>, 100%)、 $271$  (7%)、 $241$  (35%)、 $191$  (42%)、 $111$  (69%)、 $95$  (38%)、 $83$  (88%)、 $64$  (46%)

$^{19}\text{F}$ -NMR (テトラグライム):  $-93.4\text{ppm}$  (br, COF),  $11.0\text{ppm}$  (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ ),  $32.2\text{ppm}$  (tt,  $\text{CF}_2\text{CO}$ ),  $35.9\text{ppm}$  (q,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )

#### 実施例 4

臭化カリウム 6.6 g (0.055mol) とテトラグライム 2 ml を攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシタン 10 ml (0.11mol) を滴下した。滴下終了後、4時間程攪拌を続け、次いで一夜静置した。上澄みが分かれなないので次の様に分析した。

$^{19}\text{F}$ -NMR (テトラグライムで希釈して測定)

$\text{BrCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$   $-92\text{ppm}$  (br, COF)

$25.2\text{ppm}$  (t,  $\text{CF}_2$ )

$\text{BrCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{COF}$   $-91.2\text{ppm}$  (br, COF)

10  $10.7\text{ppm}$  (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )

$33.6\text{ppm}$  (t,  $\text{CF}_2\text{CO}$ )

$36.4\text{ppm}$  (tt,  $\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2$ )

$\text{Br}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COF}$   $11.3\text{ppm}$  (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )

15  $43.2\text{ppm}$  (br,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )

#### 実施例 5

塩化カリウム 5 g (0.066mol)、硫酸水素テトラチルアンモニウム 0.1 g およびジグライム 20 ml を攪拌しながら、それにテトラフルオロオキシタン 4 ml (0.044mol) を滴下した。滴下終了後、攪拌を3時間続け、引き続いて終夜静置した。上澄みの一部分で  $^{19}\text{F}$ -NMR を測り、沈澱を水にあげて、不溶物を濾別、水洗い、乾燥して、重合物 1.8 g を得た。

25  $^{19}\text{F}$ -NMR (ジグライム)

$\text{ClCH}_2\text{F}_2\text{COF}$   $-97.9\text{ppm}$  (br, COF)

$30.2\text{ppm}$  (t,  $\text{CF}_2$ )

$\text{ClCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COF}$   $-97.9\text{ppm}$  (br, COF)

30  $11.2\text{ppm}$  (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )

$35.6\text{ppm}$  (t,  $\text{CF}_2\text{CO}$ )

$42.1\text{ppm}$  (tt,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ )

$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COF}$   $11.9\text{ppm}$  (s,  $\text{CF}_2\text{O}$ )

35  $45.8\text{ppm}$  (br,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )